

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-246160

(43)Date of publication of application : 06.09.1994

(51)Int.Cl.

B01J 23/89

H01M 4/88

H01M 4/92

(21)Application number : 05-056466

(71)Applicant : TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 22.02.1993

(72)Inventor : NAKAMURA TOSHIHIDE
SATO AKIRA

(54) PRODUCTION OF ALLOY CATALYST FOR FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a Pt alloy catalyst for a fuel cell maintaining stable electric potential for a long time.

CONSTITUTION: Salts of 2nd and 3rd metals are added to a Pt catalyst, reduced and alloyed by heat treatment, the resulting Pt alloy catalyst is treated with an acid to dissolve and extract the 2nd and 3rd metals not alloyed with Pt and then the Pt alloy catalyst is washed and dried by heating in an inert gas.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-246160

(43)公開日 平成6年(1994)9月6日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B01J 23/89	M	8017-4G		
H01M 4/88	K			
4/92				

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全3頁)

(21)出願番号 特願平5-56466

(22)出願日 平成5年(1993)2月22日

(71)出願人 000217228

田中貴金属工業株式会社

東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

(72)発明者 中村 俊秀

神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属
工業株式会社技術開発センター内

(72)発明者 佐藤 晃

神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属
工業株式会社技術開発センター内

(54)【発明の名称】 燃料電池用合金触媒の製造方法

(57)【要約】

【目的】 長時間安定した電位を保つ燃料電池用白金合金触媒の製造方法を提供する。

【構成】 白金触媒に第2、第3の金属塩を加えて還元したのち、熱処理して合金化させた白金合金触媒を、酸処理して白金と合金化していない第2、第3の金属を溶解抽出した後、洗浄、不活性ガス中で加熱乾燥する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 白金触媒に第2、第3の金属塩を加えて還元したのち、熱処理して合金化させた白金合金触媒を、酸処理して白金と合金化していない第2、第3の金属を溶解抽出したのち、洗浄、不活性ガス中で加熱乾燥することを特徴とする白金合金触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、燃料電池用白金合金触媒の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、燃料電池等に用いられている白金触媒は触媒性能を高めるために、第2、第3の金属塩を加えたのち、熱処理して白金合金化して、白金合金触媒としてのち成型して電極に用いられている。しかし、電極性能の初期特性を高めることはできたが、ライフテストでは15mV/1000時間程度の電圧低下に抑えるのが限界で、目的とされている5mV/1000時間を達成できないという問題があった。上記の問題点について種々の研究から、第2、第3の金属が白金とすべて合金化せず、単独または第2、第3の金属の合金として存在しているものが長期の使用中に変化して電圧低下を生じさせるものと見られ、この処理方法についての開発が求められていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の欠点を解決するためになされたもので、燃料電池用白金合金触媒の性能を高め長期の使用中に電圧低下を生じさせることのない製造方法を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、白金触媒に第2、第3の金属塩を加えたのち、熱処理して合金化させた白金合金触媒を、酸処理して白金と合金化していない第2、第3の金属を溶解抽出したのち、洗浄、不活性ガス中で加熱乾燥することを特徴とする白金合金触媒の製造方法である。

【0005】以下、本発明について詳細に説明する。白金を担持したカーボン粉末に第2、第3の金属として、鉄、ニッケル、コバルト、クロム、マンガン等の遷移金属やホウ素、リン等の卑金属の化合物を溶液として混合しながら、攪拌して白金を担持したカーボン粉末に第2、第3の金属担持したのち、該カーボン粉末を蒸発乾固し数百℃で熱処理して合金化させ、白金合金触媒とする。

【0006】次いで、該白金合金触媒を酸で処理する。用いる酸は、主に塩酸で良く、その酸濃度は、3～9規定が好ましく、3規定以下では処理効果が望めず、9規定以上では反応が激しく均一に担持させた白金合金粒子等を凝集させるなどの影響を与えてしまう。また、他の酸として、硝酸、リン酸、硫酸、弗酸および酢酸より1

種以上選択して用いても良いが、白金合金を溶解するような酸化力のあるものは適当ではない。白金合金触媒を上記酸で処理する際のその他の条件は、白金合金触媒に対し加える酸の量は10～20倍でゆるやかに攪拌させながら、溶液の温度は80～95℃で約1時間行う。加える酸の量が10倍以下では白金合金触媒が均一に分散させることが困難であり、20倍以上では酸の無駄となり経済的でない。また、溶液の温度を80～95℃としたのは、80℃以下では反応が遅く、95℃以上では酸が蒸発したり、白金合金触媒が凝集するので好ましくなく、処理時間は約1時間でよく、長い時間行うのは白金合金触媒が凝集するので好ましくない。

【0007】次いで、該酸処理を行ったのち吸引濾過装置を用いて濾過分離し、蒸留水または脱イオン水で洗浄液がPH6～6.5になるまで行い、その後、不活性ガス中で105～150℃で乾燥する。不活性ガスはチッ素、アルゴンまたはヘリウムがよい。以上の処理を行うことで、第2、第3の金属が白金と合金化していない状態で白金合金触媒中に存在しているものを溶解して分離することができ触媒の性能が安定して長時間のライフテストにも変化が極めて少なくなる。以下、本発明の実施例について記載するが、該実施例は本発明を限定するものではない。

【0008】

【実施例1】白金触媒に第2、第3の金属として、白金に対して原子比でニッケルを50%、コバルトを50%加えて蒸発乾固したのち、800～1000℃で熱処理して白金合金触媒とし、該白金合金触媒を2分して、一方の白金合金触媒5gを6N塩酸50ml中に加えてゆるやかに攪拌しながら溶液の温度を90℃に保ちながら1時間処理した。その後、吸引濾過装置を用いて濾過分離して蒸留水で洗浄し、洗浄液がPH6.5となったところでやめ、次いでチッ素ガス中で120℃で60分間乾燥した。上記で得た、酸処理をした白金合金触媒と酸処理をしていない白金合金触媒をそれぞれ燃料電池用電極として作製して、その電極を燃料電池用半電池試験をしたところ、それぞれ200mA/cm²にて750mVの電位が得られたが、耐久試験では酸処理したものは5mV/1000時間の変化であったのに対し、酸処理をしないものは15mV/1000時間の変化であった。

【0009】

【実施例2】白金触媒に第2、第3の金属として、白金に対して原子比でニッケルを50%、コバルトを50%加えて蒸発乾固したのち、吸引濾過して蒸留水で洗浄して800～900℃で熱処理して白金合金触媒とし、該白金合金触媒を2分して、一方の白金合金触媒5gを3N塩酸50ml(0.1N硝酸を加えたもの)中に加えてゆるやかに攪拌しながら溶液の温度を95℃に保ちながら1時間処理した。その後、吸引濾過装置を用いて濾過分離して蒸留水で洗浄し、洗浄液がPH6.3となったところでやめ、次

いでチッ素ガス中で 120°Cで60分間乾燥した。上記で得た、酸処理をした白金合金触媒と酸処理をしていない白金合金触媒をそれぞれ燃料電池用電極として作製して、その電極を燃料電池用半電池試験をしたところ、それぞれ 200mA/cm² にて 750mVの電位が得られたが、耐久試験では酸処理したものは5mV/1000時間の変化であったのに対し、酸処理をしないものは15mV/1000時間の変化であった。

【0010】

【実施例3】実施例1と同様の白金合金触媒5gを9N塩酸50ml中に加えてゆるやかに攪拌しながら溶液の温度を90°Cに保ちながら1時間処理した。その後、吸引濾過装置を用いて濾過分離して蒸留水で洗浄し、洗浄液がPH6.1となったところでやめ、次いでチッ素ガス中で 120°Cで60分間乾燥した。上記で得た、酸処理をした白金合金触媒を燃料電池用電極として作製して、その電極を燃料電池用半電池試験をしたところ、それぞれ 200mA/cm² にて 760mVの電位が得られたが、耐久試験では酸処理したものは5mV/1200時間の変化であった。

【0011】

【実施例4】実施例1と同様の白金合金触媒15gを3分

割して、ひとつは4N塩酸に弗酸0.05N加えた酸で、他のひとつは4N塩酸にりん酸 0.1N加えた酸で、さらに他のひとつは4N塩酸に酢酸 0.2N加えた酸としそれぞれ50ml中に加えてゆるやかに攪拌しながら溶液の温度を90°Cに保ちながら1時間処理した。その後、吸引濾過装置を用いて濾過分離して蒸留水で洗浄し、洗浄液がPH6.5となったところでやめ、次いでチッ素ガス中で 120°Cで60分間乾燥した。上記で得た、3種類の酸処理をした白金合金触媒をそれぞれ燃料電池用電極として作製して、その電極を燃料電池用半電池試験をしたところ、200mA/cm² にて、750mV、760mV、760mVの電位が得られたが、耐久試験ではそれぞれ5mV/1000時間の変化であった。

【0012】

【発明の効果】本発明は、従来の欠点を解決するために、白金合金触媒を、主として塩酸で処理することで、該白金合金触媒中に白金と合金化していない第2、第3の金属を溶解して除去することにより優れた白金合金触媒を得ることができ、従来法では得られなかった長時間安定した電位を保つという効果があり、燃料電池用の触媒としての利用拡大に大きく貢献するものである。